

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-311073

(P2001-311073A)

(43) 公開日 平成13年11月9日 (2001. 11. 9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 Z 5 5 0 D
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
B 2 4 D 3/00	3 2 0	B 2 4 D 3/00	3 2 0 A
11/00		11/00	F

審査請求 未請求 請求項の数39 O L 外国語出願 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-391083(P2000-391083)

(22) 出願日 平成12年12月22日 (2000. 12. 22)

(31) 優先権主張番号 6 0 / 1 7 1 4 9 2

(32) 優先日 平成11年12月22日 (1999. 12. 22)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390040660

アプライド マテリアルズ インコーポレ
イテッド

APPLIED MATERIALS, I
NCORPORATED

アメリカ合衆国 カリフォルニア州

95054 サンタ クララ パウアーズ ア
ベニュー 3050

(72) 発明者 ユーチュン ワン

アメリカ合衆国, カリフォルニア州,

サン ノゼ, ジャン ウェイ 4498

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外 2 名)

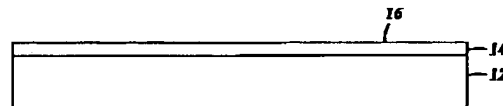
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械研磨のためのイオン交換物質

(57) 【要約】

【課題】 CuおよびCu合金の金属層を平坦化するための、ディッシングが少なく、表面平坦度が向上し、スループットを上げて製造コストを下げ得るCMP組成物を提供する。

【解決手段】 半導体基板および半導体基板上の層を、研磨あるいはシンニングするために、CMP方法論にイオン交換物質が用いられる。実施形態には、イオン交換物質を持つ研磨パッドが含まれ、さらに研磨パッドまたはその中にイオン交換物質を含むCMP組成物での半導体基板または半導体基板上の層の研磨と、基板または基板上の層のCMP組成物での研磨、またはその両方での研磨が含まれる。



CP3-2-
Main STC
Back

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン交換物質およびキャリアを含む研磨組成物。

【請求項2】 前記イオン交換物質が、前記組成物の約0.05重量%〜約25重量%をなす請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 少なくとも1つの酸化剤を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 前記酸化剤が組成物の約0.1重量%〜約10重量%をなす請求項3に記載の組成物。

【請求項5】 前記酸化剤が過酸化水素を含む請求項4に記載の組成物。

【請求項6】 研磨剤粒子を含む請求項4に記載の組成物。

【請求項7】 前記研磨剤粒子が、アルミナおよび／またはシリカ粒子を含む請求項6に記載の組成物。

【請求項8】 前記イオン交換物質が前記研磨剤粒子を含む請求項6に記載の組成物。

【請求項9】 イオン交換物質が、少なくとも1つのアミン、ヒリジニル基、ピコリルアミン基、アミノヒリジン、またはこれらの組み合わせを有するスチレン樹脂からなる請求項1に記載の組成物。

【請求項10】 金属を化学機械研磨するのに適した請求項1に記載の組成物。

【請求項11】 前記金属が銅を含む請求項10に記載の組成物。

【請求項12】 少なくとも1つの膜形成物質をさらに含む請求項1に記載の組成物。

【請求項13】 約0.5重量%以上のイオン交換物質、約0.005重量%以上の少なくとも1つの酸化剤、約1重量%以上の少なくとも1つの研磨剤を、水性キャリア中に含む請求項1に記載の組成物。

【請求項14】 約0.05重量%〜約20重量%のイオン交換物質と、約0.1重量%〜約10重量%の酸化剤と、約2重量%〜約20重量%の研磨剤を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項15】 イオン交換物質が、水性キャリア中の金属または金属イオンと錯形成反応する能力があるイオン交換樹脂からなる請求項14に記載の組成物。

【請求項16】 イオン交換樹脂が、1 μ m未満から約500 μ mまでの平均直径を有するビーズ形状である請求項15に記載の組成物。

【請求項17】 イオン交換物質を含む研磨パッド。

【請求項18】 ベースを含み、前記イオン交換物質が前記ベース上に配置され、前記イオン交換物質が半導体基板に接触するためのほぼ平坦な表面を有する請求項17に記載のパッド。

【請求項19】 前記イオン交換物質が研磨パッド中に埋め込まれる請求項17に記載のパッド。

【請求項20】 基板を研磨する方法であって、

半導体基板を用意するステップと、

イオン交換物質を含むCMP組成物により基板を研磨するステップとを含む方法。

【請求項21】 前記基板上に誘電層を形成するステップと、前記誘電層上にバリア層を形成するステップと、前記バリア層上に導電層を形成するステップと、前記バリア層の一部が露出するまで、CMP組成物により前記導電層を研磨するステップと、前記バリア層を研磨して前記誘電層の最上面を露出させるステップとをさらに含む請求項20に記載の方法。

【請求項22】 前記バリア層の上に銅含有層を導電層として形成するステップとを含む請求項21に記載の方法。

【請求項23】 CMP組成物により銅含有層を研磨するステップを含み、イオン交換物質が、金属または金属イオンと錯形成反応する能力を持つイオン交換物質からなる請求項22に記載の方法。

【請求項24】 水性キャリア中にイオン交換物質と酸化剤を含むCMP組成物により銅含有層を研磨するステップを含み、イオン交換物質は少なくとも1つのアミン、ヒリジニル成分を有するスチレンポリマーからなり、またイオン交換物質は1 μ m未満から約500 μ mまでの平均直径を有するビーズ形状である請求項23に記載の方法。

【請求項25】 基板を研磨する方法であって、半導体基板を用意するステップと、基板を研磨パッドで研磨するステップとを含み、研磨パッドはイオン交換物質を含む方法。

【請求項26】 前記イオン交換物質が、金属または金属イオンと錯形成反応する能力を持つイオン交換物質からなる請求項25に記載の方法。

【請求項27】 前記基板上に誘電層を形成するステップと、前記誘電層上にバリア層を形成するステップと、前記バリア層上に銅含有層を形成するステップと、研磨パッドで前記銅含有層を研磨するステップとをさらに含む請求項26に記載の方法。

【請求項28】 研磨パッドと、イオン交換物質を含むCMP組成物で基板を研磨するステップを含む請求項25に記載の方法。

【請求項29】 基板を洗浄する方法であって、はす縁を持つ基板を用意するステップと、イオン交換物質を含む洗浄パッドを用意するステップと、前記洗浄パッドで前記基板を研磨するステップとを含む方法。

【請求項30】 前記洗浄パッドが、バインダ材料中に埋め込まれたイオン交換物質を含む請求項29に記載の方法。

【請求項31】 前記バインダ材料は多孔性ポリマー材

料である請求項30に記載の方法。

【請求項32】 前記イオン交換物質と前記バインダ材料が変形可能な物質からなる請求項29に記載の方法。

【請求項33】 前記洗浄パッドで前記基板を研磨するステップが、前記基板のはず縁の研磨を含む請求項32に記載の方法。

【請求項34】 前記洗浄パッドで前記基板を研磨するステップが、前記基板の裏面の研磨を含む請求項32に記載の方法。

【請求項35】 前記イオン交換物質が、金属または金属イオンと錯形成反応する能力を持つイオン交換物質からなる請求項29に記載の方法。

【請求項36】 前記イオン交換物質が、少なくとも1つのアミン、ヒリジニル基、ヒコリルアミン基、アミノヒリジン、またはこれらの組み合わせを有するスチレン樹脂からなる請求項35に記載の方法。

【請求項37】 前記洗浄パッドがイオン交換物質のポリマー・シートを含む請求項29に記載の方法。

【請求項38】 前記洗浄パッドがポリマー・シートの約50体積%～90体積%の間の多孔性を有し、バインダ材料中に埋め込まれたイオン交換物質を含む請求項37に記載の方法。

【請求項39】 前記洗浄パッドが約0.1kg/cm²～約50kg/cm²の間で圧縮応力を有する請求項37に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般に化学機械研磨(CMP)およびCMPに用いられる製品に関する。より具体的には、本発明はCMPにより半導体基板上の層を平坦化および/またはシンニングすることによる半導体装置の製作に関する。本発明は、サブミクロンデザインフィーチャや導電性相互接続構造を有する高速集積回路の製造に、高い生産スループットをもって適用され得る。

【0002】

【関連技術の背景】集積回路は通常基板上、特にシリコン単結晶基板のような半導体基板上に、導電層、半導体層、および/または絶縁層を連続的に堆積およびエッチングすることにより形成され、最終的に複数のフィーチャやデバイスを形成する。最初はそれぞれ絶縁された能動素子が、良く知られる多層配線を用いて相互接続され、機能的な回路や要素を形成する。

【0003】CMPは半導体装置製作における重要な段階であり、形態的な凹凸を取り除いたり、および/または特定層の厚さを減らしてより平坦な表面および/またはより薄い層を実現するために広く用いられている。CMPは半導体基板自体にのみ実施されるのではなく、様々な誘電層、バリア層、導電層、あるいは以上の物質の混合体を含んだ層上にも施される。CMPは、したがっ

て高密度多層半導体装置の製造において殊に重要である。

【0004】一般にCMPは表面物質除去を行うため、目的の表面に、研磨パッドや研磨化学スラリーのような機械研磨および化学的作用を受けさせる工程を含む。従来のCMP技術では、平坦化および/またはシンニングを必要とする半導体基板は、キャリアまたは研磨ヘッド上に取り付けられる。すると基板の露出表面は、回転研磨パッドに対面して設置され、回転研磨パッドは次に、外部駆動力によって駆動される回転プラテン表面上に取り付けられる。キャリアは制御力、すなわち圧力を与え、回転研磨パッドに対して基板を推進する。加えてキャリアが回転して、基板表面全体の相対速度分布に影響を加える。通常研磨剤と、少なくとも1つの化学反応性物質を含む研磨スラリーが研磨パッド一面に分散され、パッドと基板間の界面に研磨化学溶液を供給する。

【0005】スラリーが研磨される層と化学的に反応することにより、研磨工程が開始される。研磨工程は、スラリーが基板/パッド界面に供給されるときに、基板に対してパッドを回転運動させることにより容易になる。この二つの手順により、目的の層の化学的・機械的研磨が行われる。

【0006】研磨は、所望の層が適切に平坦化、シンニングまたは除去されるまで、この方法で続けられる。スラリーの組成はCMP工程における重要な因子である。酸化剤、研磨剤、およびその他の有用な添加剤の選択によって、表面不完全性、欠陥、腐食や侵食を最小限に抑えながら、金属層に所望の研磨速度で効率的な研磨をもたらす研磨スラリーが適合され得る。

【0007】研磨スラリー処理に採用される従来の研磨パッドは、通常、多孔性ポリウレタン表面などの溝付き多孔性重合体表面、およびCMPが施される特定の物質にしたがって異なる研磨スラリーを含んでいる。基本的に、研磨スラリーは重合体表面の気孔に含浸され、同時に溝により、CMPの施されているウェハに研磨スラリーが運ばれる。

【0008】従来のCMPは、成功および限界を同様に有しながら、半導体製造工程にわたり広く採用されているが、集積回路の相互接続加工における金属層には、特に問題があることがわかっている。従来のCMP平坦化技術を銅(Cu)膜などの金属層に適用する際、高い表面均一性を達成することは極めて困難であり、たとえばオープン・フィールドによって境界付けられたCu線など、Cuフィーチャの高密度な配列から広がる表面に渡って均一にするのが特に難しい。

【0009】金属(Cu)特徴の高密度配列は、通常シリコン酸化膜のような層間誘電層中に、ダマシン技術によって溝を形成することにより形成される。次にTaを含む層、たとえばTaやTa₂Nなどのバリア層が、層間酸化シリコン誘電層の表面上部に、溝に沿って堆積さ

れる。次にCuまたはCu合金が、電気メッキ、無電解メッキ、約50℃～約150℃の温度における物理的気相堆積法(PVD)、または約200℃未満の温度における化学的気相堆積法(CVD)によって、通常約8,000Å～約18,000Åの厚さで堆積される。銅メタライゼーション後のウェハ表面平坦化の際、一般に侵食やディッシングが起こることにより、特に約0.18μm未満といったサブミクロン寸法の達成に関して表面均一性や平坦度が減少したり、従来露光技術の焦点深度の限界に突き当たる。

【0010】CuやCu合金にCMPを施す従来技術ではしたがって、認容できない低い研磨速度や不十分な研磨結果が示されている。従来のCuおよびCu合金用CMPスラリーは、研磨粒子、酸化剤、錯化剤、および膜形成物質を含む。従来のCMPは金属表面を酸化して酸化金属にすることにより作用する。錯化剤も金属を酸化する傾向があるが、おもに形成された酸化金属を錯化し、スラリー中に溶解するために添加されている。研磨粒子による研磨で、金属層の除去および平坦化が完了する。

【0011】酸化剤は金属層上に酸化膜を形成し、薄い酸化膜が生じると通常エッチングを止める。従来の錯化剤は、カルボン酸、アミン、およびこれらの塩など、小さい有機分子である。しかし、錯化剤は形成された酸化膜だけでなく金属層にまで作用するため、金属層をさらにエッチングしてしまう傾向がある。また小さな分子を用いると、金属/酸化膜界面に拡散したり、あるいは単純に、それら分子サイズの小ささと金属表面への親和性ゆえに、より密度の低い酸化膜全体に拡散しやすいため、目的の金属を引き続きエッチングすることになってしまう。このような金属ラインのオーバー・エッチングはディッシングを招き、これが水性溶液を吸収する毛細管力を引き起こすために、ディッシングが悪化する。現在ディッシングは、金属層、とくにCuおよびCu合金のCMPにおける重大な問題である。

【0012】基板研磨の別の難しさは、基板表面の均一な平坦性を達成することにある。均一な平坦性には、基板上に堆積された不均一な層を除去することと共に、基板表面からの均一な金属除去も含まれる。たとえば堆積工程中に、基板の端領域やはす縁は余分な量の堆積を受けたり、少量しか堆積されなかったりするが、これを通常エッジ・ビードと呼ぶ。この基板の端領域は、しばしばEBR(エッジ・ビード除去)領域として説明されている。

【0013】基板のはす縁に堆積された銅やタングステンなどの余分な物質は、化学機械研磨中に薄片になって剥離しやすく、その小片が基板の隣接部分を損傷したり、次の基板の研磨パッドによる処理均一性に悪影響を与えることがある。物質は、基板の裏面にも堆積される可能性があり、これは通常、研磨工程中に除去されず、

工程中、微粒子の発生源ともなり得る。あるいは、多くの従来研磨工程においては、物質の極小の堆積物が平坦化されず、平坦でない表面になることもある。したがって、はす縁やEBR領域に堆積された銅やタングステンは、普通、基板の残りの表面に堆積されたタングステン材とは異なる水平高さであり、小片が、研磨工程で続く均一性に悪影響を与えるおそれがある。しかしながら、基板表面上の物質の水平高さが異なることで、平坦でない堆積物を除去させたり平坦化された表面を形成したりするのは現行処理では困難になっている。

【0014】半導体製造において、より小さな寸法で設計されたという特徴を持つ層や薄膜を平坦化および/またはシンニングするための改善されたCMPや方法論が必要とされており、これらにより表面の不完全性、欠陥、侵食が減少される。特にCuおよびCu合金の金属層を平坦化するための、ディッシングが少なく、表面平坦度が向上し、スループットを上げて製造コストを下げるとようなCMP組成物が必要とされている。

【0015】

20 【課題を解決するための手段】本発明の一実施形態は、半導体基板または半導体基板上の層、特に銅含有層などの金属層を、平坦化および/またはシンニングするためのCMP組成物である。本発明の別の態様は、半導体基板または半導体基板上の層を、表面平坦度を向上し、スループットを上げ、製造コストを下げ、平坦化および/またはシンニングする、CMPのための研磨パッドである。

30 【0016】本発明のさらなる態様およびその他の特徴の一部は以下の説明中に示され、また一部は、当業者には後述の試験において明らかとなろうし、または本発明を実施することにより理解されるであろう。本発明の態様は、特に添付の請求の範囲中に記述されるように理解され、また達成される。

40 【0017】本発明によれば、前述の態様やその他の態様は、たとえば脱イオン水や、脱イオン水と低級アルコール、グリコールなどの混合物といった、水性媒体などのキャリア中にイオン交換物質を含むCMP組成物によって部分的に実施される。本発明のイオン交換物質は、たとえばポリマーやセラミックなどのマトリクス材を含み、マトリクス材は、金属含有層の研磨中に生成される金属や金属イオンなど、CMP研磨工程中に生成される物質と錯形成反応および/またはキレート化することのできる複数の固定配位子を有する。

50 【0018】実施形態には、約0.5重量%以上のイオン交換物質、約0.005重量%以上の少なくとも1つの酸化剤、および約1重量%以上の少なくとも1つの研磨剤を、水性キャリア中に有しているCMP組成物が含まれる。イオン交換物質は、水性キャリア中の金属や金属イオンと錯形成反応する能力を持ち、また1μm～約500μm未満の平均直径を持つビーズ形状にすること

ができる。本発明の一実施形態では、したがってイオン交換物質の研磨剤としての機能が、組成物内の従来の研磨剤粒子に取って代わる。

【0019】本発明の別の態様は、イオン交換物質を有する、CMPのための研磨パッドである。実施形態には、CMP工程における研磨や化学作用により生成された物質と錯形成反応することが可能な、複数の固定された成分を持つマトリクス材を有する研磨パッドが含まれる。

【0020】実施形態には、ベースと、半導体基板に接するためほぼ平坦な表面を有するベース上のイオン交換物質を含む研磨パッドが含まれる。本発明の別の実施形態では、イオン交換物質が研磨パッド中に埋め込まれている。

【0021】本発明のさらなる態様は、半導体基板を研磨するための方法である。この方法には、基板の用意と、基板や基板上の層を研磨またはシンニングする手段が含まれる。

【0022】実施形態には、基板または基板上の層を、イオン交換物質を含む研磨パッドで研磨するステップ、またはイオン交換物質を含むCMP組成物によって基板を研磨するステップ、またはこれら両方が含まれる。

【0023】別の態様では、本発明は基板を研磨する方法を提供し、この方法には、はす縁を有する基板の用意、イオン交換物質を含む洗浄パッドの用意、および洗浄パッドでの基板の研磨が含まれる。

【0024】本発明の追加の態様は、以下の詳細な説明から当業者に容易に明らかになろう。詳細な説明では、本発明を実施するために熟慮された最良の形態を示すことにより、本発明の実施形態が分かりやすく説明されている。理解されるように、本発明は別の実施形態や異なる実施形態が可能であり、そのいくつかの詳細はすべて本発明から逸脱することなく、様々の明らかな観点から変更が可能である。したがって、図面や説明は本質的に例示的なものであり、制限と考えられるものではない。

【0025】

【発明の実施の形態】上述の本発明の特徴、利点および目的が達成され、詳細に理解されるために、添付図面に表わす実施形態を参照して、より具体的な発明の説明を行う。しかしながら、添付図面は本発明の典型的な実施形態のみを説明するものであり、したがって本発明はこの範囲に限定されるものと考えられるべきではなく、その他の等しく効果的な実施形態を認め得るものである。

【0026】本発明は、CMP工程中に形成されたイオンを錯化および/またはキレート化するためのイオン交換物質の使用に関する。そのようなイオン交換物質は、CMP工程で目的の層のエッチングに悪影響を及ぼしたり、腐食したりすることなく、化学的作用をもたらすことが可能である。いかなる仮定にも縛られることなく、イオン交換物質は目的の層の下地フィーチャ（たと

えば金属ライン）と比較して大きいため、イオン交換物質は目的の層に拡散することも、目的の層内部まで容易にエッチングしたりすることなく、したがってCMP組成物を成す媒体の化学作用を制限する。さらに、イオン交換物質の化学作用は目的の層の表面に制限されており、したがって、浸透性の小さな化学作用性物質に浸透する際に、付随エッチングや腐食を伴わずに化学作用が行なわれると考えられる。したがって本発明は、高密度集積回路の製造、特に相互接続作製に関する層の研磨および/またはシンニングにおいて出会う、ディッシングや腐食の問題に対処し、これを最小化するために、CMP方法論の化学作用性物質に加えて、またはそれに代えて、イオン交換物質を採用するという概念に向けられたものである。

【0027】ここで用いているように、イオン交換物質とは、陰イオンまたは陽イオンと錯を形成することが可能な、帯電した、あるいは帯電可能な基を含む、広がって開いた分子枠組を持つ物質を指して言う。これらの帯電可能な官能基は、マトリクス材に結合した固定活性部位として働き、CMP中に除去された物質を捕獲、維持することができる。

【0028】多くのイオン交換物質が知られており、それらは本発明の実施形態での使用に適している。これらの適したイオン交換物質には合成イオン交換樹脂、マクロ細孔樹脂、およびセラミックのモレキュラーシーブのような無機交換合成物質が含まれる。本発明に使用するイオン交換物質は、CMPが施される目的の表面に悪い影響を及ぼすことなく、CMP中にCMP媒体内に形成された金属やイオンなどの物質と錯形成反応またはキレート化することができる。CMP媒体中の物質の、錯化および/またはキレート化は、多孔性イオン交換物質の表面または内部において起こる。

【0029】イオン交換物質は、特定のイオンと錯形成反応またはキレート化するよう適合され得る。多くの市販のイオン交換物質は、キレート化イオン交換樹脂など、重合体樹脂として製造されている。

【0030】ここで用いられているように、錯化またはキレート化イオン交換樹脂は、スチレン/ジビニルベンゼン・キレート化イオン交換樹脂など、ポリマー・マトリクスに結合した少なくとも1つの配位子を持ち、その配位子がCMP処理中の生成種を錯化、キレート化、あるいは保持することが可能なものである。適したイオン交換樹脂が、Rohm and Haas Companyから市販されている。

【0031】イオン交換樹脂は、銅金属や銅イオンなどの金属やそれらのイオンを錯化するよう適合され得る。そのような樹脂として、1つ以上のアミン基および/またはピリジニル基を持つスチレン樹脂などが、ミシガン州ミッドランドのDow Chemical, Coから市販され、たとえば米国特許第4,031,038号に

開示されている。複数のピコリルアミン基、たとえば2-ピコリルアミン、N-メチル-2-ピコリルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピコリルアミン、N-(2-メチルアミノエチル)-2-ピコリルアミン、およびビス-(2-ピコリル)アミンなどを有するスチレン-ジビニルベンゼン樹脂は、金属や金属イオン、特に銅やニッケルを、希釈された水性媒体から錯化して維持する高い許容量を持っている。

【0032】イオン交換物質は、多孔性のビーズ状、フィルム状、膜状、繊維状、不規則形状の粒子など、様々な異なる物理的形態で製造することができる。球状のイオン交換樹脂製造のため、懸濁重合法が従来用いられてきた。そのような方法によれば、少なくとも1つの単官能性モノマー、少なくとも1つの多官能性モノマー、および化学反応性官能基を持つ少なくとも1つの官能化モノマーから成る混合物が、水性媒体中で混合および通常は重合され、球状の架橋共重合体を得る。架橋樹脂はさらに反応されて、陽イオンまたは陰イオン交換樹脂を形成することもできる。球状の共重合体を重合もしくはさらに処理して、1 μ m〜約数100 μ m未満、あるいはそれよりも大きい平均寸法を持つビーズ状にすることもできる。

【0033】単官能性モノマーの例には、スチレン、アルキル置換スチレン（たとえばビニルトルエンやエチルビニルベンゼン）、ハロゲン置換スチレン（たとえば臭化または塩化スチレン）、ビニルナフタレンなどのモノビニル芳香族モノマーや、たとえばメタクリル酸、メタクリル酸塩、メタクリルアミド、およびアクリロニトリルといった、アクリルモノマーまたはメタクリルモノマーなどの脂肪族モノマーが含まれる。多官能性モノマーの例には、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルナフタレン、トリビニルベンゼン、ジビニルジフェニルエーテル、ジビニルジフェニルスルホンなどの、置換または非置換型ポリビニル芳香族系モノマーや、たとえばエチレン・グリコール・ジメタクリル酸塩やジエチレン・グリコール・ジメタクリル酸塩などのアルキレン・ジメタクリル酸塩や、トリメチロール・プロパン・トリメタクリル酸塩などのアルキレート・ポリメタクリル酸塩、N、N'-メチレン・ジメタクリルアミドなどのアルキレン・ポリメタクリルアミドなど、非置換型脂肪族系ポリアクリル酸モノマーが含まれる。官能化モノマーの例には、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、ビニル・フェノール、ジシクロペンテニル・メタクリル酸塩、ヒドロキシメチル化ジアセトン・アクリルアミド、アリル・N-メチロールカルバミン酸塩、ホルミル-N'-アクリロイル・メチレンジアミン、2-アセトアセトキシエチル・メタクリル酸塩、2-シアノアセトキシエチル・メタクリル酸塩、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、およびN-(2-アセトアセトアミドエチル)メタクリルアミ

ドが含まれる。

【0034】イオン交換樹脂はまた、フェノールホルムアルデヒド樹脂の製造のように、縮合重合によっても作製することができる。縮合重合によって作製されるイオン交換樹脂は、おもに最初のマトリクス樹脂の形状によって、フィルム、膜、不規則形状の粒子、その他の物理形状で作製することも可能である。

【0035】重合後更に、樹脂は官能基を用いて誘導体を作ることができる。というのは、ハロゲン基によって置換された架橋マトリクス樹脂を所定のアミノピリジンと反応させて、未結合手を持つメチレンアミノピリジン配位子がマトリクス樹脂に結合したイオン交換樹脂を得ることなどである。

【0036】半導体基板、絶縁体基板、および導体基板や、これら材料を含む層を平坦化およびシンニングするための研磨パッドが知られており、それらの製品もまた知られている。本発明によれば、CMP用研磨パッドはイオン交換物質を含む。発明の研磨パッドは、半導体基板に接するためのほぼ平坦な表面を持つディスク状またはベルト状の製品として構成でき、また少なくとも1つのイオン交換物質から全体を作ることができ、あるいは、基板と接するパッド表面の上またはその近くに少なくとも1つのイオン交換物質を持ち、様々な従来の材料から作ることができる。

【0037】たとえば、図1および図2は本発明の研磨パッド配置を説明したものである。図1に見られるように、本発明は、ベース12とベース12上のイオン交換物質14を有する研磨パッドにより実施可能である。イオン交換物質はベースの上に層形状をとり、半導体基板（図示されず）と接触するためのほぼ平坦な表面16を有する。

【0038】ベース12はナイロンやポリウレタンなど、従来の研磨パッド材料によって作製できる。イオン交換物質14は多孔性シート形状や、複数の多孔性シート形状をとってベース12を覆うか、あるいはベース12に貼り付けるといった形状をとれる。

【0039】図2はイオン交換物質を含む研磨パッドの別の実施形態を説明するものである。この実施形態に示されるように、ベース12は上に層18を有し、層18は内部に複数のイオン交換粒子20を埋め込みまたは注入させて含んでいる。層18は、半導体基板と接触するためのほぼ平坦な表面22を持ち、また層18は、注入または埋め込まれたイオン交換粒子を保持するポリウレタンのように、多孔性ポリマー層であり得る。イオン交換粒子は層18に完全に充填している必要はない。たとえば本発明では、ビーズなど複数のイオン交換粒子を研磨パッド表面に貼りつけて持つ研磨パッドをも考えられる。

【0040】本発明の研磨パッドを、CMPにおける特定の目的の層に適合させて作ることが可能である。たと

えば従来技術を採用して、イオン交換物質を、CMP処理中除去された物質と錯形成反応および／またはキレート化可能な複数の官能基を持つ、多孔性架橋樹脂として作製することができる。本発明の実施形態において、イオン交換物質14およびイオン交換粒子20は、複数のアミンまたはピリジニル官能基を持つ多孔性スチレン樹脂から成る。

【0041】加えて、または別個に、半導体基板または半導体基板上の層のCMP中に、CMP組成物にイオン交換物質を採用することができる。本発明の実施形態を実施する際、イオン交換物質をキャリア、たとえば脱イオン水や蒸留水、低級アルコール、グリコールまたはそれらの混合物と混合することによって、CMP組成物を作製することができる。

【0042】ここで使用されるように、CMP組成物とは、CMP中に半導体基板や半導体基板上の層に適用して、半導体基板や半導体基板上の層を平坦化および／またはシンニングしやすくすることができる組成物を指す。本発明では、イオン交換物質、たとえば1 μ m〜約500 μ m未満の平均直径を有する球状ビーズ形状のイオン交換樹脂を含むCMP組成物を考えており、たとえばビーズは約0.2 μ m〜約100 μ mの平均直径である。

【0043】本発明のイオン交換物質は、さらに研磨剤として作用することもでき、それにより、組成中に研磨成分を加える必要が減るか、またはなくなる。イオン交換物質は、CMPを援助するために効果的な量だけ与えられる。たとえば、イオン交換物質は、約0.05重量%〜約50重量%の量であり得、たとえば組成物の約0.5重量%〜約25重量%である。

【0044】本発明の実施形態において、CMP組成物は水性キャリア中の金属または金属イオンを錯化することが可能なイオン交換樹脂を含み、たとえば金属や金属イオンを錯化および／またはキレート化することが可能な複数の官能基を持つ、スチレン・マトリクス樹脂などである。

【0045】発明のCMP組成物に追加成分が加えられる。たとえばCMP組成物は、少なくとも1つの酸化剤を含むこともできる。酸化剤はCMP組成物内で半導体基板または半導体基板上の目的の層を酸化して、対応する酸化物や水酸化物、またはイオンとするために有用である。

【0046】ここに用いられるように、酸化剤とは一般に、目的の層から電子を受け取り、それによって目的の層を酸化させる物質のことである。たとえば、本発明では金属層を酸化させるために酸化剤を使用することができる。たとえばチタンを酸化チタンに、タングステンを酸化タングステンに、銅を酸化銅に、またアルミニウムを酸化アルミニウムにする。本発明の酸化剤は、CM

P組成物内に組み込まれて、金属や、チタン、窒化チタン、タンタル、銅、タングステン、アルミニウム、アルミニウム／銅合金などのアルミニウム合金を含む金属ベースの化合物、およびそれらの様々な混合物や組み合わせを、機械的研磨により研磨して、各酸化層を除去する場合に有用である。

【0047】本発明に有用な酸化剤は、たとえばヒドロキシ・ラジカルを通じて分離される化合物などのペルオキシ化合物を含む。そのようなペルオキシ化合物には過酸化水素が含まれ、また尿素過酸化水素やペルオキソ炭酸塩など過酸化水素の付加化合物や、過酸化ベンゾイルや過酢酸などの有機過酸化物、およびジ-*tert*-ブチルペルオキシド、一過硫酸塩、二過硫酸塩、ペルオキソ炭酸ナトリウムや過酸化ナトリウムが含まれる。酸化剤は、最も高い酸化状態の分子を含む無機物または化合物であっても良い。最も高い酸化状態の分子を含む無機物または化合物の例として、それに限定されるわけではないが、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸塩、過ホウ酸、硝酸塩（硝酸セリウム、硝酸鉄、硝酸アンモニウムなど）、過ホウ酸塩および過マンガン酸塩を含む。その他の酸化剤には、臭素酸塩、塩素酸塩、クロム酸塩、ヨウ素酸塩、ヨウ素酸、およびアンモニウム硝酸セリウムなどのセリウム(IV)化合物が含まれる。

【0048】酸化剤はCMP組成物に約0.05〜約90重量%の範囲の量で存在でき、たとえば約0.1重量%〜約20重量%である。本発明の一実施形態では、CMP組成物は約0.1重量%〜約15重量%の過酸化水素を含む。

【0049】CMP組成物には研磨剤を含むこともできる。研磨剤は通常、酸化金属の研磨剤である。酸化金属研磨剤として、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、シリカ、セリアおよびこれらの混合体からなる群より選択できる。本発明の一実施形態では、CMP組成物には約1.0重量%〜約50重量%、たとえば約2重量%〜約20重量%の研磨剤を含んでいる。

【0050】本発明のCMP組成物に従来からある要素を追加して入れることにより、それらの既知の効果を得ることができる。たとえば膜形成物質を加えることができ、膜形成物質は、金属層表面上に酸化金属のパッシベーション層や融解防止層を形成しやすくするような、いかなる化合物や化合物の混合体とすることもできる。有用な膜形成物質として、イミダゾールやベンゾトリアゾール、およびベンゾチアゾールなどの環式化合物と、これら化合物の水酸基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、ニトロ基およびアルキル基の置換基との誘導体、および尿素、チオ尿素他がある。

【0051】本CMP組成物におけるイオン交換物質の採用により、追加の錯化物質の必要が最小限になるか、あるいはなくなるが、確かな使用のために錯化物質を追加することが有用であろう。この点について、本発明の

CMP組成物には、広い範囲で従来の有機酸、有機酸塩、およびこれらの混合物が有用であり、酸化物研磨速度を選択的に向上させる。単官能基酸や二官能基酸、ヒドロキシ酸/カルボン酸塩酸、キレート酸、非キレート酸、およびこれらの塩などがある。有機酸は次の群から選択可能である。すなわち、酢酸、アジピン酸、酪酸、カブリン酸、カブロン酸、カブリン酸、クエン酸、グルタル酸、グリコール酸、蟻酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、シュウ酸、パルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、ヒルピン酸、ステアリン酸、琥珀酸、酒石酸、バレリアン酸、およびこれらの塩を含む誘導体である。

【0052】その他の良く知られる研磨添加剤を、本発明の化学機械研磨組成物に添加しても良い。追加の添加剤の1種として、無機酸および/またはその塩があり、研磨スラリーに添加されて、ウェハ中のチタンやタンタルなどバリア層の研磨速度をより向上させる。有用な無機添加剤には、硫酸、リン酸、硝酸、アンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、あるいはその他、硫酸塩やリン酸塩のカチオン塩が含まれる。

【0053】酸化剤を含む研磨スラリーの、沈殿や凝集、および分解に対する安定化を促進するために、界面活性剤、安定剤または分散剤など、様々な追加添加剤を使用し得る。CMPスラリーに界面活性剤が添加される場合、それは陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤、あるいは両性界面活性剤であり得、または2つ以上の界面活性剤を組み合わせ使用することもできる。さらに界面活性剤を添加することは、ウェハのウェハ内不均一(WI WNU)を改善するために有用であり、それによってウェハ表面が改善され、ウェハの不良が減少することがわかっている。本発明のCMPスラリーに有用な、好適安定剤の例は、アミノトリ酸(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-4-2リン酸、ヘキサメチレンジアミンテトラメチレンリン酸、およびジエチレントetraアミンペンタメチレンホスホン酸などのリン酸を含むが、これらに限定されるわけではない。本発明のCMPスラリーに、1つ以上の安定剤が、スラリーの安定性に測定可能な改善をもたらされるに十分な量、一般には約100ppm〜約5.0重量%までの範囲の量で存在し得る。

【0054】本発明のCMP組成物に、リン酸やその塩などの安定剤を加えることができる。1つ以上のリン酸を本発明のCMP組成物に加えることにより、金属腐食を防止することもできる。

【0055】本開示と目的を考えたとき、試薬の適量、および追加成分を、任意の条件において決定および最適化することが可能である。一般に本発明は、アルミニウム、銅、チタン、タンタルなど様々な金属とこれらの窒化物、および絶縁層や半導体層のCMPに適用される。本発明の実施形態に基づくCMP組成物は、通常約0.

0.05重量%〜約5.0重量%のイオン交換物質を、たとえば約0.05重量%〜約2.0重量%や約0.5重量%〜約2.5重量%などで含むことができる。約0.05重量%〜約2.0重量%の量で存在可能な酸化剤は、たとえば0.1重量%〜約1.0重量%である。本発明のCMP組成物は、さらに研磨剤、たとえば酸化シリコンおよび/または酸化アルミニウムを任意に含むことができ、含む場合、0.1重量%〜約3.0重量%の量、たとえば約2重量%〜約2.0重量%でよい。さらに任意に、トリアゾールやトリアゾール誘導体を組成物に与えることができる。組成物の残りは、一般に脱イオン水やアルコール溶剤である。

【0056】本発明の実施では、平坦化および/またはシンニングが必要な半導体基板あるいは半導体基板上の層がCMPを受け、CMPにはイオン交換物質またはイオン交換物質を含む研磨パッド、またはこれらの両方を含むCMP組成物が採用される。本発明では、インライン研磨工程、バッチ研磨工程および/またはマルチステップ研磨工程のうち1段階、あるいは複数の段階においてイオン交換物質を採用することを考える。例として連続CMP工程の完全な説明と装置を、米国特許第5,738,574号に見ることができる。

【0057】たとえば図3は、本発明のCMP組成物が、半導体基板の金属膜研磨へ適用された場合の実証である。CMP組成物は、イオン交換物質として複数のピコリルアミノ基を含む約1重量%〜約3重量%のステレン-ジビニルベンゼン樹脂と、約1重量%〜約3重量%の過酸化水素、および約1重量%〜約5重量%のシリカと、残部の脱イオン水を混合することによって作製した。図示されるように、本発明のイオン交換樹脂を含むCMP組成物は、約4,000Å/分〜約5,000Å/分の研磨速度を、基板の直径全体にわたり良好な均一性で達成した。すなわちCMP組成物1および2である。イオン交換物質を含まない場合の基板研磨は、低い研磨速度に終わった。組成物3および4である。

【0058】本発明に採用されるイオン交換物質に対する適用性は相互接続のCMPにあり、たとえば窒化タンタル、窒化チタン、アルミニウム・タングステンおよび銅を含む薄膜層のCMPである。相互接続構造は通常、導電パターンと相互配線スペースを含むメタライゼーションの第1層、メタライゼーションの第2面、およびしばしば、メタライゼーションの第3およびそれ以降の面を有している。ドーパされた酸化シリコンやドーパされない酸化シリコンなどの面間誘電体を使用され、シリコン基板中の異なるメタライゼーション面を電氣的に絶縁する。通常、異なる層の導電パターン、すなわち上下層が、バイア・ホールを満たす導電プラグによって接続され、一方コンタクト・ホールを満たす導電プラグが、ソース/ドレイン領域など、半導体基板上の活性領域との電氣的接続を確立する。導電線は、通常半導体基板に対

しほぼ水平に延びる溝中に形成される。デバイス幾何がサブミクロンレベルに縮小されるにつれ、5つ以上のメタライゼーション面を含む半導体「チップ」はさらに一般的になりつつある。

【0059】図4に具体的には示されていないが、フィールド隔離と能動電気素子（たとえばコンデンサー、MOSFET、バイポーラデバイス、ダイオード、論理ゲートなど）を、開始の基板材料表面上に形成するため、従来の集積回路工程が使用される。これらの層は、図4の底部/ベース層30として、本質的かつ集合的に図示されている。これら基板上に形成された能動素子は、ポリシリコン、アモルファスシリコン、あるいはサリサイド化領域などの半導体層により相互接続される。あるいは、これらの能動回路は金属相互接続や、半導体相互接続と金属相互接続のいくつかの組み合わせによっても相互接続され得る。

【0060】図4を参照しながら、平坦化に先だち複合相互接続配列を説明する。複合配列には、上に誘電層40を持つ半導体基板30、誘電膜40上の窒化シリコン層50、および窒化シリコン50上を覆う二酸化シリコン膜、たとえばPETEOSなどの第2誘電膜60を含んでいる。別の形状では、誘電膜60はkの低い誘電体であり、ボロン・リンドーパ酸化シリコンガラス（BPSG）、フッ素化TEOS（FTEOS）、ポリマー材料、プラズマTEOS（PETEOS）、これらの合成物などであってよい。

【0061】約200～500Åの厚さを持つバリア膜70が、誘電層60を覆っている。典型的なバリア膜は窒化タンタル、窒化チタン、チタンタングステン、タンタル、チタン、タンタル窒化シリコン、窒化タングステン、これら物質の10個の合金、これらの合成物などを含む。次に層70の最表面に、導電層80が層60のバリア開口内で堆積される。導電層80は金属相互接続であり得、タングステンアルミニウムおよびアルミニウム合金、銅、金、銀、耐火性金属、導電酸化物、これらの化合物などであってよい。

【0062】銅の相互接続の作製に従い、導電層80は銅を含み、また約5,000～10,000Åの初期厚さを有し、バリア膜70を覆っている。図4に示されるように、本発明の銅層平坦化は、効果的なイオン交換物質を使って、マルチステップ処理を採用することにより達成される。

【0063】本発明の実施形態ではマルチステップCMP工程が採用され、これにはイオン交換物質を含む研磨パッドか、イオン交換物質を含むCMP組成物、あるいはこれら両方の、いずれかを使用した導電層のCMPが含まれ、バリア層上で停止し、バリア層を除去し、層間誘電体表面をバフ研磨してスクラッチや欠陥を減らしたりなくしたりし、平坦化された金属表面を洗浄および保護する各ステップが含まれている。

【0064】本発明の一実施形態において、銅含有層がバリア層上に導電層として形成され、イオン交換物質は金属または金属イオンを錯化することのできるイオン交換物質からなる。本発明のその他の特徴には、少なくとも1つのアミンまたはヒリジニル部分を持つ、球状ビーズ形状のスチレン・ポリマーを含んだCMP組成物が含まれる。ビーズは約1μm～約500μmの平均直径を持ち、たとえば約10μm～約150μmであり得る。本発明の実施形態では、CMP組成物はまた、たとえば脱イオン水の水性キャリア中に、約0.1重量%～約5重量%のたとえば過酸化水素である酸化剤を含む。

【0065】本発明の実施形態にしたがえば、Cu金属膜はディッシングなしあるいは実質的にディッシングが減らされて効率的に平坦化され、それによって極めて微細なサブミクロン範囲の寸法を持つ金属特性を形成するための従来のフォトリソグラフィが使用可能となる。典型的なCuメタライゼーションまたは相互接続システムは、それに限定するわけではないが、ダマシンにより形成される相互接続を含み、また基板を覆う層間誘電体の堆積、層間誘電体中へのたとえばダマシン開口など開口の形成、Ta₂NまたはTa₂O₅など拡散バリアの堆積、およびCuによる開口の充填を含む。層間誘電体中の開口は、まずシード層を堆積し、次にCu層を電気メッキまたは無電解メッキすることにより有利に充填され、Cu層は一般に厚さ約8,000Å～約18,000Åである。ダマシン開口は、温度約50℃～約150℃におけるPVDか、あるいは温度約200℃未満におけるCVDにより、Cuで充填され得る。

【0066】従来の基板および層間誘電層が本発明に含まれる。たとえば、基板はドーパされたシリコン単結晶、ガリウム、ゲルマニウム、アモルファス・シリコン、またはガリウムヒ素であり得る。層間誘電層は、従来の半導体装置の製造に使用されている様々な誘電材料のどれでも成り得る。たとえば、二酸化シリコン、リンドーパされたシリコンガラス（PSG）、ボロン・リンドーパ酸化シリコンガラス（BPSG）やテトラエチルオルトケイ酸塩（TEOS）から誘導された二酸化シリコン、またはプラズマCVD（PECVD）によるシランなどの誘導体材料を使用可能である。本発明による層間誘電体はまた、低真空誘電率材料から成り、それにはポリイミドなどのポリマーや、カリフォルニア サンタクララにあるApplied Materials Inc. から市販されているBlack Diamond（登録商標）など、炭素含有二酸化シリコンが含まれる。開口は層間誘電体中に、従来のフォトリソグラフィおよびエッチング技術により形成される。

【0067】本発明は、イオン交換物質を含む研磨パッドと、Cuなどの金属を高速で除去し平坦化するためのCMP組成物を提供するものであり、除去速度はたとえば毎分約4,000Åよりも大きく、ディッシングが抑

えられ、したがって結果生じる集積回路の速度と歩留まりを向上することができる。本発明の実施形態は、したがって銅相互接続の断面積が増加した半導体デバイスの製造を可能にし、その結果相互接続抵抗が減少することにより電気的性能を向上させる。

【0068】発明の別の実施形態では、基板の洗浄またはバフ研磨にイオン交換物質使用される。はす縁を持つ基板が、隣接するまたはそこに配置される洗浄モジュール位置を有する研磨装置に用意され、洗浄モジュール内に洗浄パッドまたはバフ研磨パッドが置かれ、洗浄パッドはイオン交換物質を含み、洗浄パッドまたはバフ研磨パッドは基板および表面と接し、基板のはす縁および/または裏面が研磨される。

【0069】ベース上に堆積されたイオン交換物質の層を有するベースを備える洗浄パッドによって、ここで説明された、イオン交換物質を含む洗浄パッドの実施形態は実現され得る。イオン交換物質はベース上に層形状をとり得、基板表面を研磨するためのほぼ平坦な表面を有する。ベースは、ナイロン、ポリウレタンやその他成分などの、従来のバフ研磨パッドまたは研磨パッド材料から作られて良い。

【0070】イオン交換物質は、多孔性シートや、層状に貼り合わせるかあるいはベース材料に付けられた複数の多孔性シートの形状であり得る。たとえばイオン交換物質は、洗浄またはバフ研磨工程中に除去された物質を、錯化またはキレート化する能力がある、複数の官能基を持った多孔性架橋樹脂として作製することができる。

【0071】本発明の別の実施形態において、イオン交換物質とイオン交換粒子は、複数のアミン基あるいはヒリジニル官能基を持つ変形可能な多孔性スチレン樹脂から成る。多孔性シートは、約0.1 kg/cm²と約50 kg/cm²の間、あるいは約0.01 MPaと約5 MPa間の圧縮応力を受け、さもなければ変形に十分な柔軟性を持ち、ウェハ表面に接触すると、ウェハのはす縁および/または裏面を研磨する。シートの約50体積%および90体積%間の多孔性が、イオン交換物質の一実施形態に使用されている。

【0072】あるいは、洗浄パッドまたはバフ研磨パッドは、多孔性パッドを形成する、多孔性ポリマー材料などの多孔性を有するバインダ材料中に、埋め込みまたは注入されたイオン交換物質を含んでいる。そのような洗

浄パッドやバフ研磨パッドの例には、イオン交換粒子を内部に配した多孔性ポリウレタンパッドがあり、約10 kg/cm²から約50 kg/cm²の間、または約1 MPaから約5 MPaの間の圧縮応力と、約50体積%から90体積%の間の多孔性があり、基板のはす縁に接触するための変形が効率的にできる。

【0073】基板表面とイオン交換物質を含む洗浄パッド間が接触することにより、基板上に形成された金属層の除去をわずか、あるいは最小限にしながら、金属粒子や基板表面からの残渣を除去することが可能になると考えられる。発明ではさらに、洗浄ブラシなど別の実施形態においてイオン交換物質を使用することも考えられる。

【0074】本発明は、様々の半導体製造段階における平坦化に対応できるものである。本発明は特に、極めて微細なサブミクロン範囲の金属特性を持った高密度半導体装置の製造において適用がある。本発明の好適実施形態のみであるが、その用途の広さを示す数例が本開示において示され説明された。本発明はその他の様々な組み合わせや環境で使用可能であり、またここに表わされた発明概念の範囲内での変更、修正が可能であることは理解されるべきである。

【0075】前述のものは本発明の好適な実施形態に向けられているが、発明のその他またはさらなる実施形態が、発明の基本範囲から逸脱することなく案出可能であり、また発明の範囲は特許請求の範囲によって決定される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の研磨パッドの異なる実施形態を概略的に示す。

【図2】本発明の研磨パッドの異なる実施形態を概略的に示す。

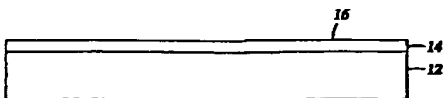
【図3】本発明のCMP組成物を使用して得られた高速CMP研磨速度と均一性を、イオン交換物質を含まないCMPスラリーと比較して示す。

【図4】研磨に先立つ相互接続構造を概略的に示す。

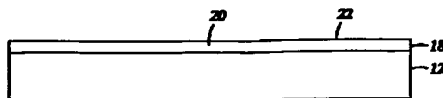
【符号の説明】

12…ベース、14…イオン交換物質、16…表面、18…層、20…イオン交換粒子、22…表面、30…底/ベース層、40…誘電層、50…窒化シリコン層、60…第2誘電層、70…バリア膜、80…導電層。

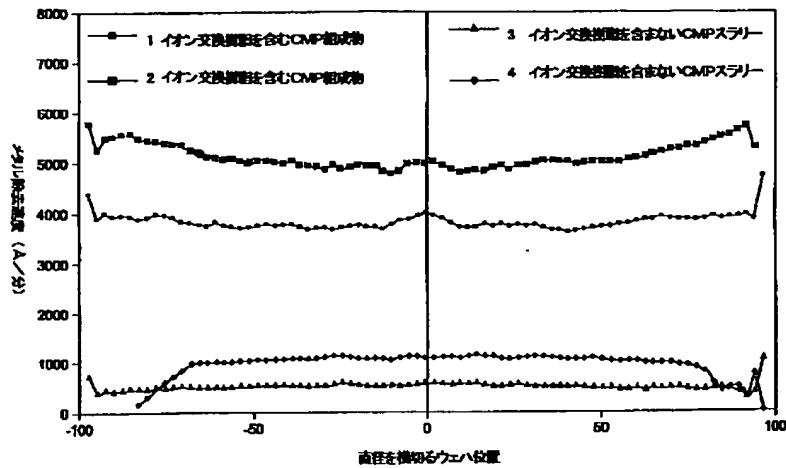
【図1】



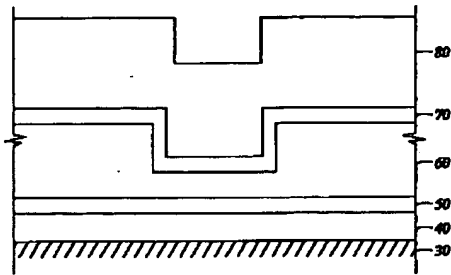
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D
			6 2 2 F

(72)発明者 スタン ディ. ツァイ
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,
フリーモント, デッカー テラス 5444

(72)発明者 カピラ ウィジェクーン
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,
パロ アルト, イースト チャールスト
ン ロード 438

(72)発明者 ラジーヴ バジャジュ
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,
フリーモント, スカイス ロード
43651

(72)発明者 フレッド シー. レデカー
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,
フリーモント, ショックス ドライヴ
1801

【外国語明細書】

1 Title of Invention

**ION EXCHANGE MATERIALS FOR CHEMICAL
MECHANICAL POLISHING**

2 Claims

1. A polishing composition comprising an ion exchange material and a carrier.
2. The composition of claim 1, wherein the ion exchange material comprises about 0.05 wt % to about 25 wt % of the composition.
3. The composition of claim 1, comprising at least one oxidizing agent.
4. The composition of claim 3, wherein the oxidizing agent comprises about 0.1 wt% to about 10 wt% of the composition.
5. The composition of claim 4, wherein the oxidizing agent comprises hydrogen peroxide.
6. The composition of claim 4, comprising abrasive particles.
7. The composition of claim 6, wherein the abrasive particles comprise alumina and/or silica particles.
8. The composition of claim 6, wherein the ion exchange material comprises the abrasive particles.
9. The composition of claim 1, wherein the ion exchange material comprises a styrenic resin having at least one amine, pyridinyl group, picolylamine group, aminopyridines, or combinations thereof.
10. The composition of claim 1, suitable for chemical mechanical polishing a metal.
11. The composition of claim 10, wherein the metal comprises copper.
12. The composition of claim 1, further comprising at least one film forming agent.

13. The composition of claim 1, comprising no less than about 0.5 wt% of the ion exchange material, no less than about 0.005 wt% of at least one oxidizing agent, no less than about 1 wt% of at least one abrasive in an aqueous carrier.
14. The composition of claim 1, comprising about 0.05 wt % to about 20 wt% of the ion exchange material, about 0.1 wt % to about 10 wt% of an oxidizing agent, and about 2 wt % to about 20 wt % of an abrasive.
15. The composition of claim 14, wherein the ion exchange material comprises an ion exchange resin capable of complexing with a metal or metal ions in the aqueous carrier.
16. The composition of claim 15, wherein the ion exchange resin is in the form of beads having an average diameter of less than 1 micron to about 500 microns.
17. A polishing pad comprising an ion exchange material.
18. The polishing pad of claim 17, further comprising a base, wherein the ion exchange material is disposed on the base, and wherein the ion exchange material has a substantially planar surface for contacting a semiconductor substrate.
19. The polishing pad of claim 17, wherein the ion exchange material is embedded in the polishing pad.
20. A method of polishing a substrate, the method comprising:
providing a semiconductor substrate; and
polishing the substrate with a CMP composition comprising an ion exchange material.
21. The method of claim 20, further comprising:
forming a dielectric layer on the substrate;
forming a barrier layer on the dielectric layer;
forming a conductive layer over the barrier layer;

polishing the conductive layer with the CMP composition until a portion of the barrier layer is exposed; and

polishing the barrier layer to expose a top surface of the dielectric layer.

22. The method of claim 21, comprising: forming a copper containing layer over the barrier layer as the conductive layer.

23. The method of claim 22, comprising polishing the copper containing layer with the CMP composition wherein the ion exchange material comprises an ion exchange material capable of complexing with a metal or metal ions.

24. The method of claim 23, comprising polishing the copper containing layer with the CMP composition comprising the ion exchange material and an oxidizer in an aqueous carrier, wherein the ion exchange material comprises a styrenic polymer having at least one amine or pyridinyl moiety and is in the form of beads having an average diameter of less than 1 micron to about 500 microns.

25. A method of polishing a substrate, the method comprising:
providing a semiconductor substrate; and
polishing the substrate with a polishing pad, wherein the polishing pad comprises an ion exchange material.

26. The method of claim 25, wherein the ion exchange material comprises an ion exchange material capable of complexing with a metal or metal ions.

27. The method of claim 26, further comprising:
forming a dielectric layer on the substrate;
forming a barrier layer on the dielectric layer;
forming a copper containing layer on the barrier layer; and
polishing the copper containing layer with the polishing pad.

28. The method of claim 25, comprising polishing the substrate with the polishing pad and a CMP composition comprising an ion exchange material.

29. A method of cleaning a substrate, the method comprising:
providing a substrate having a bevel edge;
providing a cleaning pad comprising an ion exchange material; and
polishing the substrate with the cleaning pad.
30. The method of claim 29, wherein the cleaning pad comprises an ion exchange material embedded in a binder material.
31. The method of claim 30, wherein the binder material is a porous polymeric material.
32. The method of claim 29, wherein the ion exchange material and binder material comprise a deformable material.
33. The method of claim 32, wherein polishing the substrate with the cleaning pad comprises polishing the bevel edge of the substrate.
34. The method of claim 32, wherein polishing the substrate with the cleaning pad comprises polishing a backside of the substrate.
35. The method of claim 29, wherein the ion exchange material comprises an ion exchange material capable of complexing with a metal or metal ions.
36. The method of claim 35, wherein the ion exchange material comprises a styrenic resin having at least one amine, pyridinyl group, picolylamine group, aminopyridines, or combinations thereof.
37. The method of claim 29, wherein the cleaning pad comprises an ion exchange material polymer sheet.
38. The method of claim 37, wherein the cleaning pad has a porosity between about 50 vol% and 90 vol% of the polymer sheet comprises an ion exchange material embedded in a binder material.
39. The method of claim 37, wherein the cleaning pad has a compressive stress between about 0.1 kg/cm² and about 50 kg/cm².

3 Detailed Description of Invention

BACKGROUND OF THE INVENTION**Field of the Invention**

The present invention relates generally to Chemical-mechanical polishing (CMP) and products used therefor. More particularly, the present invention relates to fabricating semiconductor devices by planarizing and/or thinning layers on a semiconductor substrate by CMP. The present invention is applicable to manufacturing high speed integrated circuits having submicron design features and high conductivity interconnect structures with high production throughput.

Background of the Related Art

Integrated circuits are typically formed on substrates, particularly semiconductor substrates, such as monocrystalline silicon substrates, by sequentially depositing and etching conductive, semiconductive and/or insulative layers to ultimately form a plurality of features and devices. The active devices, which are initially isolated from one another, are interconnected to form functional circuits and components through the use of well-known multilevel interconnections.

CMP is pervasively employed at strategic stages in the fabrication of semiconductor devices to remove topographical irregularities and/or reduce the thickness of a particular layer to achieve planar surfaces and/or thinner layers. CMP is performed not only on a semiconductor substrate itself, but also on various dielectric layers, barrier layers, conductive layers, or layers containing a combination of the above materials. CMP is, therefore, particularly important in the manufacture of high density multilevel semiconductor devices.

Generally, CMP involves subjecting a target surface to mechanical abrasion and chemical action, as with a polishing pad and abrasive chemical slurry, to effect removal of surface materials. In conventional CMP techniques, a semiconductor substrate in need of planarization and/or thinning is mounted on a carrier or polishing head. The exposed surface of the substrate is then placed against a rotating polishing pad which in turn is mounted on a rotating platen driven by an external driving force. The carrier provides a controllable force, i.e. pressure, urging the substrate against the rotating polishing pad.

Additionally, the carrier may rotate to affect the relative velocity distribution over the surface of the substrate. A polishing slurry, typically containing an abrasive and at least one chemically-reactive agent, may be distributed over the polishing pad to provide an abrasive chemical solution at the interface between the pad and substrate.

The slurry initiates the polishing process by chemically reacting with the layer being polished. The polishing process is facilitated by the rotational movement of the pad relative to the substrate as slurry is provided to the substrate/pad interface. The dual mechanisms effect the chemical and mechanical polishing of the target layer.

Polishing is continued in this manner until the desired layer is appropriately planarized, thinned, or removed. The slurry composition is an important factor in the CMP step. Depending on the choice of the oxidizing agent, the abrasive, and other useful additives, the polishing slurry can be tailored to provide effective polishing to metal layers at desired polishing rates while minimizing surface imperfections, defects, corrosion and erosion.

Conventional polishing pads employed in abrasive slurry processing typically comprise a grooved porous polymeric surface, such as a porous polyurethane surface, and the abrasive slurry varied in accordance with the particular material undergoing CMP. Basically, the abrasive slurry is impregnated into the pores of the polymeric surface while the grooves convey the abrasive slurry to the wafer undergoing CMP.

Although conventional CMP is pervasively employed throughout the semiconductor manufacturing process with similar success and limitations, CMP of metal layers in the fabrication of interconnects for integrated circuits have proved particularly problematic. In applying conventional CMP planarization techniques to a metal layer, such as a copper (Cu) film, it is extremely difficult to achieve a high degree surface uniformity, particularly across a surface extending from a dense array of Cu features, e.g., Cu lines, bordered by an open field.

A dense array of metal (Cu) features is typically formed in an interlayer dielectric, such as a silicon oxide layer, by a damascene technique wherein trenches are initially formed. A barrier layer, such as a Ta-containing layer e.g., Ta, TaN, is then deposited lining the trenches and on the upper surface of the silicon oxide interlayer dielectric. Cu or a Cu alloy is then deposited, as by electroplating, electroless plating, physical vapor deposition (PVD) at a temperature of about 50 °C to about 150 °C or chemical vapor deposition (CVD) at a temperature under about 200 °C, typically at a thickness of about

8,000 Å to about 18,000 Å. In planarizing the wafer surface after copper metallization, erosion and dishing are typically encountered, thereby decreasing the degree of surface uniformity or planarity and challenging the depth of focus limitations of conventional photolithographic techniques, particular with respect to achieving submicron dimensions, such as below about 0.18 micron.

Conventional techniques for CMP Cu and Cu alloys consequently exhibit unacceptably low polishing rates or poor polishing results. Conventional CMP slurries for Cu and Cu alloys contain abrasive particles, an oxidizer, a complexing agent, and a film forming agent. Conventional CMP operates by oxidizing the surface of the metal to a metal oxide. The complexing agent also has a propensity to oxidize the metal but is added primarily to complex and dissolve the formed metal oxide into the slurry. Abrasion by the abrasive particles completes the removal and planarization of the metal layer.

The oxidizers form an oxide film on the metal layer and typically stop etching once a thin oxide film forms. Conventional complexing agents are small organic molecules, such as a carboxylic acids, amines, their salts. The complexing agents, however, tend to attack the metal layer as well as any formed oxide film further etching the metal layer. Further, the use of small molecules tends to diffuse to the metal/oxide interface, or simply diffuses through the less dense oxide film due to their small size and affinity for the metal surface causing continued etching of the target metal. Such over-etching of metal lines results in dishing which may form capillary forces to suck the aqueous solution thereby exacerbating dishing. Currently, dishing is a significant problem in CMP of metal layers, particularly Cu and Cu alloys.

Another difficulty of polishing substrate is achieving uniform planarity of the substrate surface. Uniform planarity includes the uniform removal of material from the surface of substrates as well as removing non-uniform layers which have been deposited on the substrate. For example, the edge area, or bevel edge, of the substrate may receive an excess amount or minimal amount of deposition, typically referred to as an edge bead, during the deposition process. This edge area of the substrate is often described as the edge bead removal (EBR) area.

Excess materials, such as copper or tungsten, deposited on the beveled edge of a substrate tends to flake or peel off during chemical mechanical polishing, which particles may damage adjacent portions of the substrate and can detrimentally affect processing uniformity by the polishing pad on subsequent substrates. Material may also be deposited

on the backside of the substrate which is not normally removed during a polishing process and also provides a potential source of particle during processing. Alternatively, minimal depositions of material are not planarized in many conventional polishing processes and may also result in a non-planar surface. Therefore, the copper or tungsten deposited on the bevel edge and EBR area is usually of a different level as the tungsten material deposited on the rest of the substrate surface which particles can detrimentally affect subsequent uniformity in a polishing process. However, the different levels of material on the substrate surface make removal of the non-planar depositions and the formation of a planarized surface difficult with current processes.

Improved CMP materials and methodology for planarizing and/or thinning layers and thin films associated with smaller-sized design features in semiconductor fabrication is needed which reduce surface imperfections, defects and erosion. There exists a particular need for a CMP composition for planarizing Cu and Cu metal alloy layers with reduced dishing, increased surface planarity, increased throughput and reduced manufacturing costs.

SUMMARY OF THE INVENTION

An aspect of the present invention is a CMP composition for planarizing and/or thinning a semiconductor substrate or layers thereon, particularly metal layers, such as copper containing layers. Another aspect of the present invention is a polishing pad for CMP for planarizing and/or thinning a semiconductor substrate or layers thereon with improved surface planarity, increased throughput and reduced manufacturing costs.

Additional aspects and other features of the present invention will be set forth in part in the description which follows and in part will become apparent to those having ordinary skill in the art upon examination of the following or may be learned from the practice of the present invention. The aspects of the present invention may be realized and obtained as particularly pointed out in the appended claims.

According to the present invention, the foregoing and other aspects are implemented in part by a CMP composition comprising an ion exchange material in a carrier, such as an aqueous medium, e.g. deionized water or a mixture of deionized water with a lower alcohol, glycol, etc. The ion exchange material of the present invention comprises a matrix material, e.g. a polymer or ceramic, having a plurality of fixed ligands capable of complexing with and/or chelating material produced during a CMP polishing

process, such as metals or metal ions produced during the polishing of metal containing layers.

Embodiments include a CMP composition comprising no less than about 0.5 wt% of the ion exchange material and no less than about 0.005 wt% of at least one oxidizing agent, no less than about 1 wt% of at least one abrasive in an aqueous carrier. The ion exchange material can be capable of complexing with a metal or metal ions in the aqueous carrier and be in the form of beads having an average diameter of less than 1 micron to about 500 microns. In an embodiment of the present invention, the ion exchange material function as an abrasive and, hence, replace the conventional abrasive particles in the composition.

Another aspect of the present invention is a polishing pad for CMP comprising an ion exchange material. Embodiments include a polishing pad containing a matrix material having a plurality of fixed moieties capable of complexing with materials produced by the polishing and chemical activity in a CMP process.

Embodiments include a polishing pad comprising a base and the ion exchange material on the base having a substantially planar surface for contacting a semiconductor substrate. In another embodiment of the present invention, the ion exchange material is embedded in the polishing pad.

A further aspect of the present invention is a method for polishing a semiconductor substrate. The method comprises providing a substrate and a means for polishing or thinning the substrate or a layer thereon.

Embodiments include polishing the substrate or a layer thereon with a polishing pad comprising an ion exchange material or polishing the substrate with a CMP composition comprising an ion exchange material or both.

In another aspect, the invention provides a method of polishing a substrate, the method comprising providing a substrate having a bevel edge, providing a cleaning pad comprising an ion exchange material, and polishing the substrate with the cleaning pad.

Additional aspects of the present invention will become readily apparent to those skilled in this art from the following detailed description, wherein embodiments of the present invention are described, simply by way of illustration of the best mode contemplated for carrying out the present invention. As will be realized, the present invention is capable of other and different embodiments, and its several details are capable of modifications in various obvious respects, all without departing from the present

invention. Accordingly, the drawings and description are to be regarded as illustrative in nature, and not as restrictive.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

The present invention relates to the use of ion exchange materials for complexing and/or chelating ions formed during the CMP process. Such ion exchange materials are capable of effecting chemical activity in a CMP process without the deleterious effect of etching or eroding the target layer. Without being bound to any theory, it is believed that since the ion exchange material is relatively large compared to the underlying features (e.g. metal lines) of the target layer, the ion exchange material can not diffuse through or easily etch into the target layer thereby limiting the chemical activity to the medium comprising the CMP composition. It is further believed that the chemical activity of the ion exchange material is limited to the surface of the target layer thereby effecting chemical activity without the attendant etching or erosion which is prevalent in penetrating small, chemically active agents. Hence, the present invention is directed to the concept of employing ion exchange materials in addition to, or, as a substitute for, chemically active agents in CMP methodologies to address and minimize problematic dishing and erosion

encountered in the manufacture of high density integrated circuits, particularly in the polishing and/or thinning of layers associated with the fabrication of interconnects.

As used herein, an ion exchange material refers to a material having an extended, open molecular framework that includes electrically charged or chargeable groups capable of forming complexes with anions or cations. These chargeable functional groups serve as active, fixed sites bound to a matrix material where materials removed during CMP can be captured and retained.

Many ion exchange materials are known and are suitable for use in embodiments of the present invention. These suitable ion exchange materials include synthetic ion exchange resins, macroporous resins and synthetic inorganic exchanges, such as ceramic molecular sieves. The ion exchange materials for use in the present invention can complex or chelate with materials, such as metals or ions, formed during CMP and in the CMP medium without adversely affecting the target surface subjected to CMP. Complexation and/or chelation of materials in the CMP medium can occur at the surface or at the interior of a porous ion exchange material.

Ion exchange materials can be tailored to complex or chelate with particular ions. Many commercially available ion exchange materials are manufactured as polymeric resins, such as chelating ion exchange resins.

As used herein, a complexing or chelating ion exchange resin is one that has at least one ligand bound to a polymer matrix and where the ligand can complex, chelate or otherwise retain a species produced during a CMP process, such as a styrene/divinylbenzene chelating ion exchange resin. Suitable ion exchange resins are available from the Rohm and Haas Company.

Ion exchange resins can be tailored for complexing with metals or their ions, such as copper metal and copper ions. Such resins are commercially available, such as a styrenic resin having one or more amine and/or pyridinyl groups, from the Dow Chemical, Co of Midland Michigan and disclosed, for example, in U. S. Patent No. 4,031,038. Styrene-divinylbenzene resin having a plurality of picolylamine groups, e.g. 2-picolylamine, N-methyl-2-picolylamine, N-(2-hydroxyethyl)-2-picolylamine, N-(2-methylaminoethyl)-2-picolylamine and bis-(2-picolyl)amine, have a high capacity for complexing and retaining metals and metal ions, particularly copper and nickel, from dilute aqueous media.

Ion exchange resins can be manufactured in a variety of different physical forms, such as a porous bead, film, membrane, fiber, or irregularly shaped particles. For the production of spherical ion exchange resins, suspension polymerization has been conventionally employed. According to such methods, a mixture comprising at least one monofunctional monomer, at least one polyfunctional monomer and at least one functionalized monomer having chemically reactive functional groups are admixed and typically polymerized in an aqueous medium to obtain a spherical cross-linked copolymer. The cross-linked resins can be further reacted to form cation or anion exchange resins. The spherical copolymers can be polymerized or further processed to bead form having an average size of less than one micron to about several 100 microns or higher.

Examples of the monofunctional monomer include a monovinyl aromatic monomer such as styrene, alkyl-substituted styrene, (e.g. vinyltoluene and ethylvinylbenzene), halogen-substituted styrene (e.g. bromo or chlorostyrene), or vinylnaphthalene; and an aliphatic monomer such as an acrylic or methacrylic monomer, e.g. methacrylic acid, methacrylate, methacrylamide and acrylonitrile. Examples of the polyfunctional monomers include substituted or unsubstituted polyvinyl aromatic monomers, such as divinylbenzene, divinyltoluene, divinylxylene, divinylnaphthalene, trivinylbenzene, divinylidiphenylether, divinylidiphenylsulfone; and unsubstituted aliphatic polyacrylic monomers such as alkylene di-methacrylate, e.g. ethylene glycol or diethylene glycol dimethacrylate and the like, alkylene polymethacrylate, e.g. trimethylolpropane tri-methacrylate and the like, or alkylene polymethacrylamide, e.g. N,N'-methylene di-methacrylamide and the like. Examples of functionalized monomers include N-hydroxymethylacrylamide, vinyl phenol, dicyclopentenyl methacrylate, hydroxymethylated diacetone acrylamide, allyl N-methylolcarbamate, formyl-N'-acryloyl methylenediamine, 2-acetoacetoxyethyl methacrylate, 2-cyanoacetoxyethyl methacrylate, N-(2-acetoacetoxyethyl) acrylamide, and N(2-acetoacetamidooctyl)methacrylamide.

Ion exchange resins can also be prepared by condensation polymerization, such as in the manufacture of phenol-formaldehyde resins. The ion exchange resins made by condensation polymerization can also be prepared as a film, membrane, fiber, irregularly shaped particles or other physical forms depending primarily on the form of the initial matrix resin.

After polymerization, the resins can be further derivatized with functional groups, such as reacting a cross-linked matrix resin substituted with halo groups with certain

aminopyridines to give an ion exchange resin with pendent methyleneaminopyridine ligands attached to the matrix resin.

Polishing pads for planarizing and thinning semiconductive, insulative and conductive substrates and layers containing those materials are known and their manufacture is also known. In accordance with the present invention, a polishing pad for CMP comprises an ion exchange material. The inventive polishing pad can be constructed as a disk-like or belt-like article having a substantially planar surface for contacting a semiconductor substrate and can be made entirely of at least one ion exchange material or can be made of various conventional materials with at least one ion exchange material on or near the surface of the pad for contact with the substrate.

For example, Figures 1 and 2 illustrate polishing pad arrangements of the present invention. As shown in Figure 1, the present invention can be implemented by a polishing pad comprising base 12 with ion exchange material 14 on base 12. The ion exchange material is in the form of a layer over the base and has a substantially planar surface 16 for contacting a semiconductor substrate (not shown).

Base 12 can be made of conventional polishing pad materials, such as a nylon, polyurethane etc. Ion exchange material 14 can be in the form of a porous sheet or a plurality of porous sheets laminated or otherwise attached to base 12.

Figure 2 illustrates another implementation of a polishing pad comprising an ion exchange material. As shown in this embodiment, base 12 has layer 18 thereon which comprises a plurality of embedded or impregnated ion exchange particles 20 therein. Layer 18 has a substantially planar face 22 for contacting a semiconductor substrate and can be a porous polymeric layer, such as a polyurethane retaining the impregnated or embedded ion exchange particles. The ion exchange particle need not be fully impregnated in layer 18. For example, the present invention also contemplated a polishing pad having a plurality of ion exchange particles, such as beads, attached to the surface of a polishing pad.

The polishing pads of the present invention can be tailored to the specific target layer in of CMP. For example, employing conventional techniques, the ion exchange material can be fabricated as a porous cross-linked resin having a plurality of functional groups capable of complexing and/or chelating with materials removed during the CMP process. In an embodiment of the present invention, ion exchange material 14 and

particles 20 comprise a porous styrenic resin having a plurality of amine or pyridinyl functional groups.

In addition to, or separately, ion exchange materials can be employed in a CMP composition during CMP of a semiconductor substrate or layer thereon. In practicing an embodiment of the present invention, a CMP composition is prepared by admixing an ion exchange material with a carrier, e.g. deionized or distilled water, lower alcohol, glycol or mixtures thereof.

As used herein a CMP composition refers to a composition that can be applied to a semiconductor substrate or a layer thereon during CMP to facilitating planarizing and/or thinning the semiconductor substrate or a layer thereon. The present invention contemplates a CMP composition comprising an ion exchange material, e.g. an ion exchange resin in the form of spherical shaped beads having an average diameter of less than 1 micron to about 500 microns, e.g. beads having an average diameter of about 0.2 micron to about 100 microns.

The ion exchange material of the present invention can further act as an abrasive thereby reducing or eliminating the need for additional abrasive components in the composition. The ion exchange material is present in an amount effective to aid in CMP. For example, the ion exchange material can be in an amount of from about 0.05 wt% to about 50 wt%, e.g. from about 0.5 wt% to about 25 wt% of the composition.

In an embodiment of the present invention, the CMP composition comprises an ion exchange resin capable of complexing with a metal or metal ions in the aqueous carrier, e.g. a styrenic matrix resin having a plurality of functional groups capable of complexing and/or chelating a metal or metal ion.

Additional components can be added to the inventive CMP composition. For example the CMP composition can also include at least one oxidizing agent. The oxidizing agent is useful in the CMP composition in oxidizing the semiconductor substrate or target layer thereon to its corresponding oxide, hydroxide, or ions.

As used herein, an oxidizing agent is generally an agent that accepts electrons from the target layer thereby causing oxidation of the target layer. For example, in the present invention, the oxidizing agents may be used to oxidize a metal layer to its corresponding oxide or hydroxide, e.g., titanium to titanium oxide, tungsten to tungsten oxide, copper to copper oxide, and aluminum to aluminum oxide. The oxidizing agents of this invention are useful when incorporated into a CMP composition to polish metals and metal based

components including titanium, titanium nitride, tantalum, copper, tungsten, aluminum, and aluminum alloys such as aluminum/copper alloys, and various mixtures and combinations thereof by mechanically polishing the metals to remove the respective oxide layer.

Oxidizers useful in the present invention comprise peroxy compounds, *e.g.* compounds which may disassociate through hydroxy radicals. Such peroxy compounds include hydrogen peroxide and its adducts such as urea hydrogen peroxide and percarbonates, organic peroxides such as benzoyl peroxide, peracetic acid, and di-*t*-butyl peroxide, monopersulfates, dipersulfates, sodium percarbonate and sodium peroxide. The oxidizing agent can also be an inorganic or a compound containing an element in its highest oxidation state. Examples of inorganics and compounds containing an element in its highest oxidation state include but are not limited to periodic acid, periodate salts, perbromic acid, perbromate salts, perchloric acid, perchloric salts, perboric acid, nitrate salts (such as cerium nitrate, iron nitrate, ammonium nitrate), perborate salts and permanganates. Other oxidizing agents include bromates, chlorates, chromates, iodates, iodic acid, and cerium (IV) compounds such as ammonium cerium nitrate.

The oxidizer can be present in the CMP composition in an amount ranging from about 0.05 to about 90 weight percent (wt%), *e.g.* from about 0.1 wt% to about 20 wt%. In an embodiment of the present invention, the CMP composition comprises about 0.1 wt% to about 15 wt% of hydrogen peroxide.

The CMP composition can also include an abrasive. The abrasive is typically a metal oxide abrasive. The metal oxide abrasive may be selected from the group including alumina, titania, zirconia, germania, silica, ceria and mixtures thereof. In an embodiment of the present invention, the CMP composition includes from about 1.0 wt% to about 50 wt%, *e.g.* from about 2 wt% to about 20 wt% an abrasive.

Additional conventional components can be incorporated into the CMP composition of the present invention to achieve their known effect. For example, a film forming agent can be added and can be any compound or mixtures of compounds that are capable of facilitating the formation of a passivation layer of metal oxides and dissolution inhibiting layers on the surface of a metal layer. Useful film forming agents are cyclic compounds such as imidazole, benzotriazole, benzimidazole and benzothiazole and their derivatives with hydroxy, amino, imino, carboxy, mercapto, nitro and alkyl substituted groups, as well as urea, thiourea and others.

Although employment of an ion exchange material in the present CMP composition minimizes or even eliminates the need for additional complexing agents, it may be beneficial to add complexing agents for certain applications. In this regard, a wide range of conventional organic acids, salts of organic acids, and mixtures thereof are useful in the CMP composition of the present invention to enhance the selectivity to oxide polishing rate, such as monofunctional acids, di-functional acids, hydroxyl/carboxylate acids, chelating, non-chelating acids, and their salts. The organic acid can be selected from the group of acetic acid, adipic acid, butyric acid, capric acid, caproic acid, caprylic acid, citric acid, glutaric acid, glycolic acid, formic acid, fumaric acid, lactic acid, lauric acid, malic acid, maleic acid, malonic acid, myristic acid, oxalic acid, palmitic acid, phthalic acid, propionic acid, pyruvic acid, stearic acid, succinic acid, tartaric acid, valeric acid and derivatives, including salts thereof.

Other well known polishing additives may be incorporated into the chemical mechanical polishing composition of this invention. One type of optional additives are inorganic acids and/or salts thereof which may be added to the polishing slurry to further improve or enhance the polishing rate of the barrier layers in the wafer, such as titanium and tantalum. Useful inorganic additives include sulfuric acid, phosphoric acid, nitric acid, ammonium salts, potassium salts, sodium salts or other cationic salts of sulfates and phosphates.

In order to promote stabilization of the polishing slurry including oxidizing agents against settling, flocculation and decomposition, a variety of optional additives, such as surfactants, stabilizers, or dispersing agents, can be used. If a surfactant is added to the CMP slurry, then it can be an anionic, cationic, nonionic, or amphoteric surfactant or a combination of two or more surfactants can be employed. Furthermore, it has been found that the addition of a surfactant may be useful to improve the within-wafer-non-uniformity (WIWNU) of the wafers, thereby improving the surface of the wafer and reducing wafer defects. Non-limiting examples of preferred stabilizers useful in the CMP slurry of this invention include but are not limited to phosphoric acids such as aminotri(methylenephosphonic) acid, 1-hydroxyethylidene-4-diphosphonic acid, hexamethylenediaminetetramethylene phosphoric acid, and diethylenetetramine pentamethylenephosphonic acid. One or more stabilizers may be present in the CMP slurry of this invention in an amount that is sufficient to produce measurable

improvements in slurry stability, and generally in an amount ranging from about 100 ppm to about 5.0 weight percent (wt.%).

Stabilizers can be added to CMP composition of this invention including phosphoric acids and salts thereof. The addition of one or more phosphoric acids to the CMP composition of this invention may also inhibit metallic corrosion.

Given the present disclosure and objectives, suitable amounts of reagents and additional components can be determined and optimized in a given situation. Generally, the present invention is applicable for CMP of various metals, such as aluminum, Cu, titanium, tantalum, nitrides thereof, as well as insulative, and semiconductive layers. CMP compositions in accordance with embodiments of the present invention can typically contain about 0.005 wt% to about 50 wt% of the ion exchange material, such as about 0.05 to about 20 wt%, e.g., about 0.5 to about 2.5 wt%. An oxidizing agent, such as can be present in an amount of about 0.05 wt% to about 20 wt%, e.g. 0.1 to about 10 wt%. The CMP composition of the present invention can further optionally include an abrasive, e.g. silicon oxide and/or aluminum oxide, in an amount, if present from 0.1 wt% to about 30 wt%, e.g. from about 2 wt% to about 20 wt%. In addition, an optional triazole or triazole derivative can be provided within the composition. The remaining balance of the composition is typically deionized water and/or an alcohol solution.

In practicing the present invention, a semiconductor substrate or layer thereon in need of planarization and/or thinning is subjected to CMP employing a CMP composition comprising an ion exchange material or a polishing pad comprising an ion exchange material or both. The present invention contemplates employing the ion exchange material in a single stage or in multiple stages of an in-line, batch and/or multi-step polishing processes. By way of example, a complete description of a continuous CMP process and apparatus therefore can be found in U.S. Patent No. 5,738,574.

For example, Figure 3 demonstrates the applicability of a CMP composition of the present invention to polishing a metal film on a semiconductor substrate. The CMP compositions were prepared by admixing about 1 wt% to about 3 wt% of a styrene-divinylbenzene resin having a plurality of picolylamine groups, as the ion exchange material, with about 1 wt% to about 3 wt% of hydrogen peroxide, and about 1 wt% to about 5 wt% of silica with the remainder being deionized water. As shown, CMP

compositions of the present invention having an ion exchange resin achieved polishing rates of about 4,000 Å/min to about 5,000 Å/min with good uniformity across the substrate diameter, i.e. CMP compositions 1 and 2. Polishing the substrates without the ion exchange materials resulted in poor polishing rates, i.e. compositions 3 and 4.

An application for the ion exchange materials employed in this invention is in the CMP of interconnects, e.g. CMP of thin layer films comprising tantalum nitride, titanium nitride, aluminum tungsten and copper. Interconnection structures typically have a first layer of metallization, comprising a conductive pattern and intertwining spaces, a second level of metallization, and frequently third and subsequent levels of metallization. Interlevel dielectrics, such as doped and undoped silicon dioxide, are used to electrically isolate the different levels of metallization in a silicon substrate. Typically, conductive patterns on different layers, i.e. upper and lower layers, are electrically connected by a conductive plug filling a via hole, while a conductive plug filling a contact hole establishes electrical contact with an active region on a semiconductor substrate, such as a source/drain region. Conductive lines are formed in trenches which typically extend substantially horizontal with respect to the semiconductor substrate. Semiconductor "chips" comprising five or more levels of metallization are becoming more prevalent as device geometries shrink to submicron levels.

Although not specifically illustrated in Figure 4, conventional integrated circuit processing is used to form field isolation and active electrical devices (e.g., capacitors, MOSFETs, bipolar devices, diodes, logic gates, etc.) over the surface of the starting substrate material. These layers are inherently and collectively illustrated as the bottom/base layer 30 in Figure 4. These active devices formed over the substrate are interconnected by semiconductive layers such as polysilicon, amorphous silicon, or salicided regions. In the alternative, these active circuits may also be interconnected by metallic interconnects or some combination of semiconductive interconnects and metallic interconnects.

Referring the Figure 4, a composite interconnect arrangement is illustrated prior to planarization. The composite arrangement comprises semiconductor substrate 30 having dielectric layer 40 thereon, silicon nitride layer 50 on the dielectric film 40, and a second dielectric film 60, such as a silicon dioxide film, e.g. PETEOS, overlaying silicon nitride 50. In other forms, dielectric film 60 can be a low-k dielectric, borophosphosilicate glass

(BPSG), fluorinated TEOS (FTEOS), polymer materials, plasma enhanced TEOS (PETEOS), composites thereof, and the like.

Barrier film 70 having a thickness of about 200-500 Å overlays dielectric layer 60. Typical barrier films include tantalum nitride, titanium nitride, titanium tungsten, tantalum, titanium, tantalum silicon nitride, tungsten nitride, 10 alloys of these materials, composites thereof, etc. A conductive layer 80 is then deposited over a top surface of the layer 70, within the via opening in layer 60. Conductive layer 80 can be a metal interconnect, a material such as tungsten, aluminum, and aluminum alloy, copper, gold, silver, refractory metals, conductive oxides, composites thereof, or the like.

In accordance with fabricating a copper interconnection, conductive layer 80 comprises copper and has an initial thickness of about 5,000-10,000 Å overlying barrier film 70. Planarizing a copper layer, as depicted in Figure 4, of the present invention is achieved by employing a multi-step process with a strategic ion exchange material.

In an embodiment of the present invention, a multi-step CMP process is employed comprising: CMP of the conductive layer employing either a polishing pad comprising an ion exchange material or a CMP composition comprising an ion exchange material or both and stopping on the barrier layer; removing the barrier layer; buffing the surface of the interlayer dielectric to reduce or eliminate scratching and defects; and rinsing and protecting the planarized metal surface.

In an embodiment of the present invention a copper containing layer is formed over the barrier layer as the conductive layer and the ion exchange material comprises an ion exchange material capable of complexing with a metal or metal ions. Other features of the present invention include, a CMP composition comprising a styrenic polymer having at least one amine or pyridinyl moiety in the form of spherical beads. The beads can have an average diameter of from about 1 micron to about 500 microns, e.g. from about 10 microns to about 150 microns. In an embodiment of the present invention, the CMP composition also includes an oxidizer, e.g. hydrogen peroxide, of about 0.1 wt% to about 5 wt % in an aqueous carrier, e.g. deionized water.

In accordance with embodiments of the present invention, a Cu metal film is effectively planarized with no or substantially reduced dishing, thereby enabling the use of conventional photolithography to form metal features having dimensions in the deep submicron range. A typical Cu metallization or interconnect system comprises, but is not limited to, interconnects formed by damascene and comprises depositing an interlayer

dielectric overlying a substrate, forming an opening, e.g., a damascene opening, in the interlayer dielectric, depositing a diffusion barrier, such as a TaN or Ta, and filling the opening with Cu. Advantageously, the opening in the interlayer dielectric can be filled by initially depositing a seedlayer and then electroplating or electroless plating the Cu layer, typically at a thickness of about 8,000 to about 18,000Å. The damascene openings can also be filled with Cu by PVD at a temperature of about 50° C to about 150° C or by CVD at a temperature under about 200° C.

Conventional substrates and interdielectric layers are encompassed by the present invention. For example, the substrate can be doped monocrystalline silicon, gallium, germanium, amorphous silicon, or gallium arsenide. The interlayer dielectric can comprise any of various dielectric materials conventionally employed in the manufacture of semiconductor devices. For example, dielectric materials, such as silicon dioxide, phosphorus-doped silicon glass (PSG), boron-phosphorus-doped silicon glass (BPSG) and silicon dioxide derived from tetraethyl orthosilicate (TEOS) or silane by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) can be employed. Interlayer dielectrics in accordance with the present invention can also comprise low dielectric constant materials, including polymers, such as polyimides, and carbon-containing silicon dioxide, e.g., Black Diamond™ available from Applied Materials Inc., located in Santa Clara, California. The openings are formed in interlayer dielectrics by conventional photolithographic and etching techniques.

The present invention provides a polishing pad comprising an ion exchange material and a CMP composition for planarizing metals, such as Cu at a high removal rate, e.g., greater than about 4,000 Å per minute with reduced dishing, thereby enabling an improvement in the speed of the resulting integrated circuit and yield. Embodiments of the present invention, therefore, enable manufacturing semiconductor devices having enhanced cross-sectional area of copper interconnects, thereby improving electrical performance by reducing interconnect resistance.

In another embodiment of the invention, the ion exchange material is used in cleaning or buffing of a substrate. A substrate having a bevel edge is provided to a polishing apparatus having a cleaning module position adjacent or disposed therein, a cleaning or buffering pad is disposed in the cleaning module, the cleaning pad comprising an ion exchange material, and the cleaning or buffering pad is contacted with the substrate and the surface, bevel, and/or backside of the substrate is polished.

Embodiments of the cleaning pad including the ion exchange material described herein can be implemented by a cleaning pad comprising a base with a layer of ion exchange material disposed on the base. The ion exchange material may be in the form of a layer over the base and has a substantially planar surface for polishing a substrate surface. The base can be made of a conventional material of buffing or polishing pads, such as nylon, polyurethane, and other components.

The ion exchange material can be in the form of a porous sheet or plurality of porous sheets laminated or otherwise coupled to a base material. For example, the ion exchange material can be fabricated as a porous crosslinked resin having a plurality of functional groups capable of complexing and/or chelating with materials removed during the cleaning or buffering process.

In another embodiment of the present invention, ion exchange material and particles comprise a deformable, porous styrenic resin having a plurality of amine or pyridinyl functional groups. The porous sheets may have a compressive stress between about 0.1 kg/cm² and about 50 kg/cm² or between about 0.01 megaPascals and about 5 megaPascals or otherwise have sufficient flexibility to deform and polishing the bevel edge and/or backside of a wafer when contacting a wafer surface. A porosity between about 50 vol% and 90 vol% of the sheet is used in one aspect of the ion exchange material.

Alternatively, the cleaning or buffering pad includes the ion exchange material embedded or impregnated in a binder material having a porous nature, such as a porous polymeric material, to form a porous pad. An example of such a cleaning or buffering pad is a porous polyurethane pad having ion exchange particles disposed therein and having a compressive stress between about 10 kg/cm² and about 50 kg/cm² or between about 1 megaPascals and about 5 megaPascals with a porosity between about 50 vol% and 90 vol%, and sufficiently capable of deforming to contact a bevel edge of a substrate.

It is believed that contact between the substrate surface and the cleaning pad containing the ion exchange material will allow removal of metal particles or residue from the substrate surface with limited or minimal removal of metal layers formed thereon. The invention further contemplates the use of ion exchange materials in other embodiments such as a cleaning brush.

The present invention is applicable to planarizing during various stages of semiconductor manufacturing. The present invention enjoys particular applicability in the manufacture of high density semiconductor devices with metal features in the deep

submicron range. Only the preferred embodiment of the present invention and but a few examples of its versatility are shown and described in the present disclosure. It is to be understood that the present invention is capable of use in various other combinations and environments and is capable of changes and modifications within the scope of the inventive concept as expressed herein.

While the foregoing is directed to the preferred embodiment of the present invention, other and further embodiments of the invention may be devised without departing from the basic scope thereof, and the scope thereof is determined by the claims that follow.

4 Brief Description of Drawings

So that the manner in which the above recited features, advantages and objects of the present invention are attained and can be understood in detail, a more particular description of the invention, briefly summarized above, may be had by reference to the embodiments thereof which are illustrated in the appended drawings.

It is to be noted, however, that the appended drawings illustrate only typical embodiments of this invention and are therefore not to be considered limiting of its scope, for the invention may admit to other equally effective embodiments.

Figures 1 and 2 schematically depict different embodiments of a polishing pad of the present invention.

Figure 3 demonstrates high CMP polishing rates and uniformity achieved employing with CMP compositions of the present invention compared to CMP slurries without ion exchange materials.

Figure 4 schematically shows an interconnect structure prior to polishing.

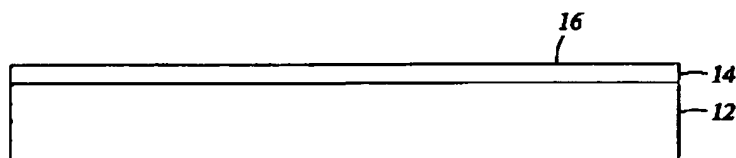


Fig. 1

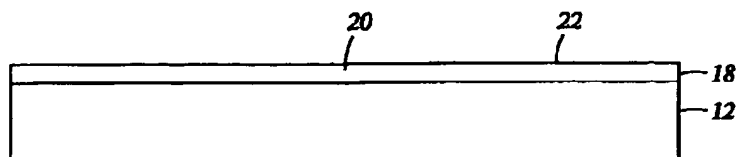


Fig. 2

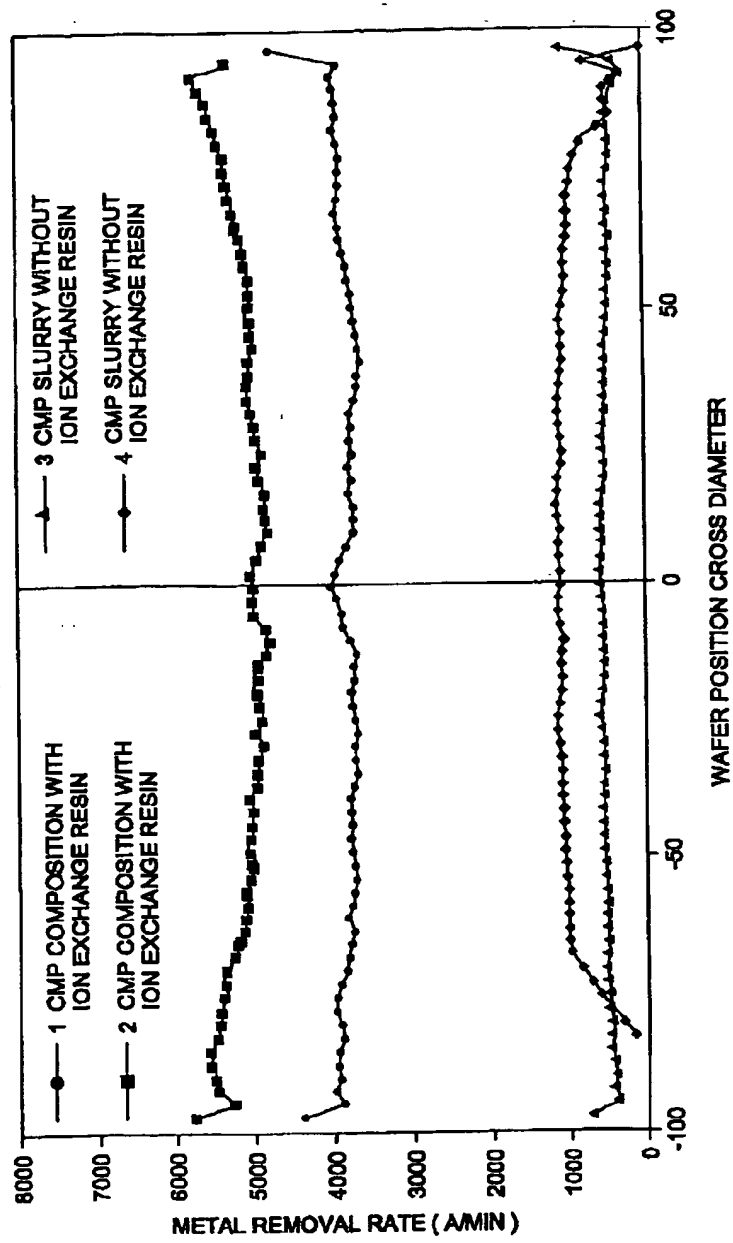
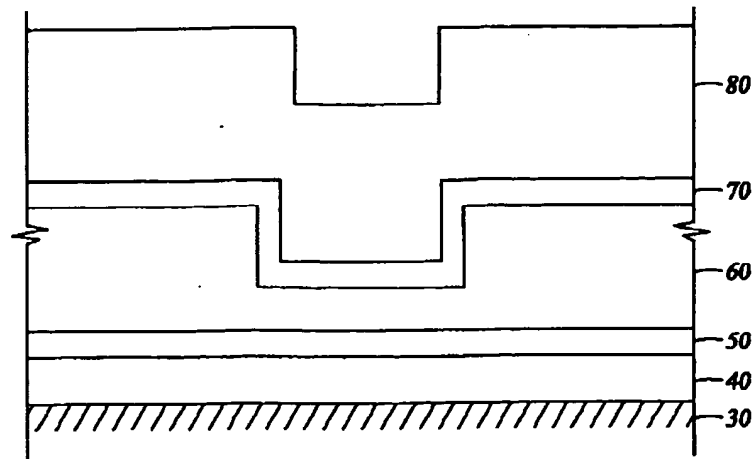


Fig. 3

**Fig. 4**

1 Abstract

Ion exchange materials are employed in CMP methodologies to polish or thin a semiconductor substrate or a layer thereon. Embodiments include a polishing pad having an ion exchange material thereon and polishing a semiconductor substrate or a layer thereon with the polishing pad or a CMP composition including an ion exchange material therein and polishing the substrate or a layer thereon with the CMP composition or both.

2 Representative Drawing Fig. 1